



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 28 536 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 28 536.1
㉒ Anmeldetag: 26. 6. 98
㉓ Offenlegungstag: 30. 12. 99

㉕ Int. Cl.⁶:
C 08 L 69/00
C 08 L 55/02
C 08 L 51/04
C 08 L 27/12
C 08 K 5/5399
C 08 K 3/10
C 08 J 3/20
C 08 J 5/00
C 09 K 21/12
C 09 K 21/14
// H05K 5/00

DE 198 28 536 A 1

㉗ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE; Zobel,
Michael, Dr., 40547 Düsseldorf, DE; Wittmann,
Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉙ Flammwidrige Polycarbonat/ABS-Formmassen
㉚ Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-
Formmassen, enthaltend Phosphazene und anorganische
Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flammschutz
und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

DE 198 28 536 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Polycarbonat/ABS-Formmassen, enthaltend Phosphazene und anorganische Nanopartikel, die einen ausgezeichneten Flammenschutz und sehr gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

5 In DE-A 196 16 968 werden polymerisierbare Phosphazenderivate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als aushärtbare Bindemittel für Lacke, Beschichtungen, Füllmittel, Spachtelmassen, Klebstoffe, Formteile oder Folien beschrieben.

In WO 97/40092 werden flammgeschützte Formmassen aus thermoplastischen Polymeren und unsubstituierten Phosphazenen vom Typ $PN_{n-x}H_{1-y}$ beschrieben.

10 EP-A 728 811 beschreibt eine thermoplastische Mischung bestehend aus aromatischem Polycarbonat, Pfcopolymer, Copolymer und Phosphazenen, welche gute Flammseitzigenschaften, Schlagzähigkeit und Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Eine Kombination aus Phosphazenen und anorganischen Nanopartikeln wird weder in WO 9700 92 noch in EP-A 728 811 beschrieben.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Polycarbonat/ABS-Formmassen mit einer ausgezeichneten Flammfestigkeit, hoher Wärmeformbeständigkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Bindehaftfestigkeit und Spannungsrißbeständigkeit. Diese Eigenschaftskombination wird besonders bei Anwendungen im Bereich Datentechnik wie etwa für Gehäuse von Monitoren, Druckern oder Kopierer gefordert.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphazene in Kombination mit anorganischen Nanopartikeln enthalten, die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat, Pfcopolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm, welche weitere Polymere, beispielsweise thermoplastische Vinyl(co)polymerisate und/oder Polyalkylenterephthalate und gegebenenfalls andere Zusatzstoffe enthalten können.

25 Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise thermoplastische Formmassen enthaltend

A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyesterarbonat

B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfcopolymerisat von

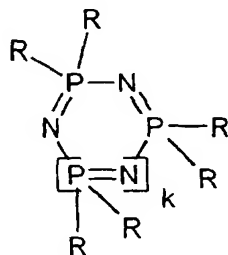
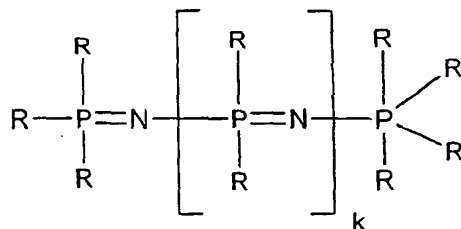
B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

30 B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfcopolymerisate mit einer Glasumwandlungstemperatur $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^{\circ}\text{C}$,

C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,

D) 0,1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt

35 aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln



worin

60 R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes, vorzugsweise mit Fluor halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, oder C_1 - C_8 -Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl, vorzugsweise Phenoxy, Naphthyloxy, oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, steht,

k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15, vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10 steht,

65 E) 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und

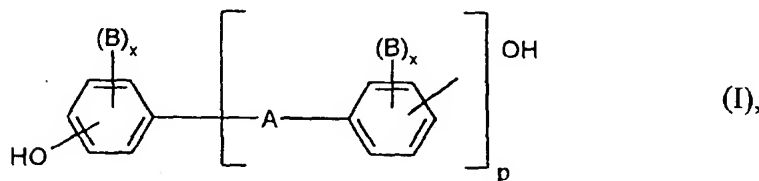
F) 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyesterarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyesterarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

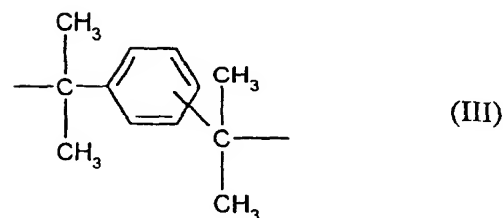
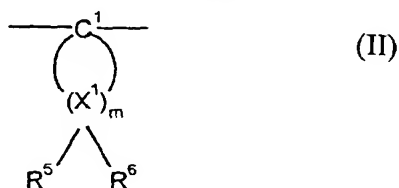
Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlendioxidhalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonyldihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyesterarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₃-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



B jeweils C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₃-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-% und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_2 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrechern auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten. Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

- B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren auf
 - B.2 95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<10^\circ\text{C}$, vorzugsweise $<0^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $<-20^\circ\text{C}$.
- Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μm , vorzugsweise 0,10 bis 0,5 μm , besonders bevorzugt 0,20 bis 0,40 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierter Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pffropfpolymerisate B geeignete Pffropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pffropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb $<10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $<0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $<-10^{\circ}\text{C}$ liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind z. B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

Die Pffropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z. B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pffropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgefropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate C.1 und/oder Polyalkylenterephthalate C.2.

Geeignet sind als Vinyl(co)Polymerisate C.1 Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, und
 10 C.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1.1 Styrol und C.1.2 Acrylnitril.

- 15 Die (Co)Polymerisate gemäß C.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C.1 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

- 20 Die Polyalkylenterephthalate der Komponente C.2) sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

- 25 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z. B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexan-diessigsäure.

- 30 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z. B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4- β -hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z. B. gemäß DE-OS 19 00 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit.

- 40 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z. B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

- 45 Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z. B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

50

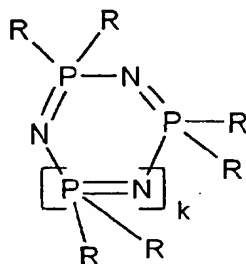
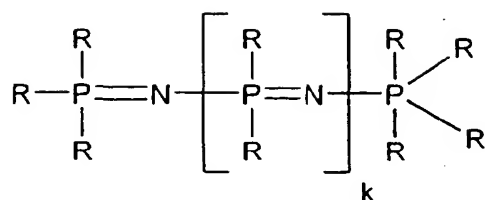
Komponente D

Phosphazene gemäß Komponente D), welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind lineare Phosphazene gemäß Formel (Ia) und cyclische Phosphazene gemäß Formel (Ib)

55

60

65



wobei R und k die oben angegebene Bedeutung haben.

Beispielhaft seien genannt:

Propoxyphosphazenen, Phenoxyphosphazenen, Methylphenoxyphosphazenen, Aminophosphazenen und Fluoralkylphosphazenen.

Bevorzugt ist Phenoxyphosphazenen.

Die Phosphazene können allein oder als Mischung eingesetzt werden. Der Rest R kann immer gleich sein oder 2 oder mehr Reste in den Formeln (Ia) und (Ib) können verschieden sein.

Die Phosphazene und deren Herstellung sind beispielsweise in EP-A 728 811, DE-A 19 61 668 und WO 97/40092 beschrieben.

Komponente E

Die Komponente E) umfaßt feinstteilige anorganische Pulver.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden feinstteiligen anorganischen Pulver E) bestehen vorzugsweise aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt der 3. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe, oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phosphite oder Phosphonate.

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus Oxiden, Phosphaten, Hydroxiden, vorzugsweise aus TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , Böhmit, ZrO_2 , Al_2O_3 , Aluminiumphosphate, Eisenoxide, ferner TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , Eisenoxide, NaSO_4 , Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

Besonders bevorzugt sind hydrathaltige Aluminiumoxide, z. B. Böhmit oder TiO_2 .

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Nanopartikel sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

Das anorganische Pulver wird in Mengen von 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 25, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das thermoplastische Material in die thermoplastische Formmasse eingearbeitet.

Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z. B. in Flammenschutzadditiven und wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z. B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Sollen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

Die fluorierten Polyolefine F sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine F eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate F mit Emulsionen der Pfropfpolymerisate B eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine F sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und F wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfropfpolymerisates B mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates F vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefin einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat F bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C , insbesondere von 50 bis 100°C . Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C , bevorzugt 70 bis 100°C , getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Phosphorverbindungen wie beispielsweise beschrieben in EP-A 363 608, EP-A 345 522 und EP-A 640 655, organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdioxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis F und gegebenenfalls weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleierungsmittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknauern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente F vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit sowie ihren guten Eigenschaften wie Bindehaftfestigkeit und ESC-Verhalten (Spannungsrißbeständigkeit) zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formkörpern bzw. Formteilen verwendet werden: Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Gehäuse und Verkleidung für medizinische

Zwecke, Massagegeräte und Gehäuse dafür, Spielfahrzeuge für Kinder, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Formteile für Sanitär- und Badeausrüstungen, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

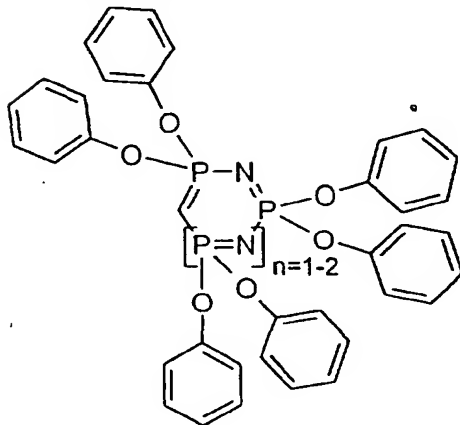
Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73 : 27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D

Phenoxyphosphazen der Formel



Handelsprodukt: P-3800 der Firma Nippon Soda Co Ltd., Japan

Komponente E

Pural® 200, ein Aluminiumhydroxid (Fa. Condea, Hamburg, Deutschland), mittlere Teilchengröße ca. 50 nm.

Komponente F

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o. g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von F

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabili-

liert: Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit a_k wird gemäß ISO 180/1 A durchgeführt.

Zur Ermittlung der Bindenahtfestigkeit wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension $170 \times 10 \times 4 \text{ mm}$ gemessen.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen $127 \times 12,7 \times 1,6 \text{ mm}$ geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflammezeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N. B. heißt "nicht bestanden" und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von $\geq 30 \text{ s}$ aufweisen.

Das Spannungsrißverhalten (ESC-Verhalten) wurde an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$, Preßtemperatur 220°C, untersucht. Als Testmedium wurde eine Mischung aus 60 Vol.% Toluol und 40 Vol.% Isopropanol verwendet. Die Probekörper wurden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung in Prozent) und bei Raumtemperatur im Testmedium gelagert. Das Spannungsrißverhalten wurde über die Rißbildung bzw. den Bruch in Abhängigkeit von der Vordehnung im Testmedium beurteilt.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in der nachfolgenden Tabelle 1 gegeben:

Durch Verwendung der Kombination aus Phosphazen und feinstteiligem anorganischen Pulver werden Formmassen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit erhalten, die sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit, Spannungsrißbeständigkeit und Bindenahtfestigkeit auszeichnen. Überraschenderweise wird der gute Flammenschutz der erfindungsgemäßen Formmassen bei deutlich reduzierten Mengen an Phosphazen erreicht.

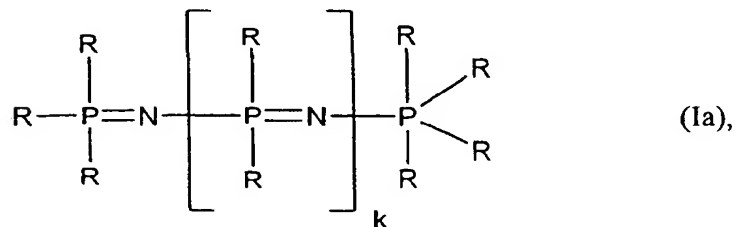
Tabelle

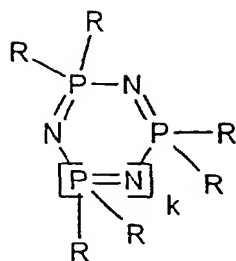
Formmassen und ihre Eigenschaften

	1 (Vgl)	2	3	
Komponenten [Gew.-Tle]				
A	66,7	66,7	66,7	5
B	7,3	7,3	7,3	10
C	9,4	9,4	9,4	
D	15,0	13,0	11,0	15
E	-	1,0	1,0	
F	4,2	4,2	4,2	20
Eigenschaften				
a_k [kJ/m ²]	56	58	59	
Vicat B 120 [°C]	101	104	110	25
a_n (Bindenaht) [kJ/m ²]	15,8	17,8	17,8	
ESC-Verhalten				
Bruch bei ϵ_x [%]	1,6	1,8	2,0	30
UL94 V 1,6 mm	V-0	V-0	V-0	

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat, Pffropfpolymerisat, Phosphazene und anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser kleiner gleich 200 nm.
2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1 enthaltend
 - A) 40 bis 99 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat und/oder Polyestercarbonat,
 - B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pffropfpolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
 - B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfgrundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur <10°C,
 - C) 0 bis 45 Gew.-Teile mindestens eines thermoplastischen Polymers, ausgewählt aus der Gruppe der Vinyl(co)polymerisate und Polyalkylenterephthalate,
 - D) 0,1 bis 50 Gew.-Teile mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe der Phosphazene der Formeln





(Ib),

worin

R jeweils gleich oder verschieden ist und für Amino, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, oder C₁-C₈-Alkoxy, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl und/oder Halogen substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl, C₆ bis C₂₀-Aryloxy, oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl steht und k für 0 oder eine Zahl von 1 bis 15 steht,

E) 0,5 bis 40 Gew.-Teile feinteiliges anorganisches Pulver mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von kleiner gleich 200 nm, und

F) 0 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend

60 bis 98,5 Gew.-Teile A),

1 bis 40 Gew.-Teile B),

0 bis 30 Gew.-Teile C),

1 bis 18 Gew.-Teile D),

1 bis 25 Gew.-Teile E),

0,15 bis 1 Gew.-Teile F).

4. Formmassen gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend 2 bis 25 Gew.-Teile C).

5. Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 5 bis 25 Gew.-Teile D).

6. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Vinylmonomere B.1 Gemische sind aus

B.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und

B.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren.

7. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Pfropfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk aus der Gruppe der Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuk.

8. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propoxyphosphazen, Phenoxyphosphazen, Methylphenoxyphosphazen, Aminophosphazen und Fluoralkylphosphazene.

9. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E) aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1 bis 8. Nebengruppe des Periodensystems oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.

10. Formmassen gemäß Anspruch 9, wobei Komponente E) aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 2. bis 5. Hauptgruppe oder 4. bis 8. Nebengruppe oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff Wasserstoff Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.

11. Formmassen gemäß Anspruch 10, wobei Komponente E) aus wenigstens einer polaren Verbindung von einem oder mehreren Metallen der 3. bis 5 Hauptgruppe oder 4. bis 8 Nebengruppe des Periodensystems oder aus Verbindungen dieser Metalle mit wenigstens einem Element ausgewählt aus Sauerstoff, Wasserstoff Schwefel, Phosphor, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff oder Silicium ausgewählt ist.

12. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E) ausgewählt ist aus mindestens einem Oxid, Hydroxid, wasserhaltigem Oxid, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Carbonat, Carbid, Nitrat, Nitrit, Nitrid, Borat, Silikat, Phosphat, Hydrid, Phosphit und Phosphonat.

13. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E) ausgewählt ist aus Oxiden, Phosphaten und Hydroxiden.

14. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E) ausgewählt ist aus TiO₂, SiO₂, SnO₂, ZnO, ZnS, Böhmit, ZrO₂, Al₂O₃, Aluminiumphosphate, Eisenoxide, TiN, WC, AlO(OH), Sb₂O₃, Eisenoxide, Na₂SO₄, Vanadiunoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein-, zwei-, dreidimensionale Silikate, deren Mischungen und dotierte Verbindungen.

15. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente E) ausgewählt ist aus hydrathaltigen Aluminiumoxiden, TiO₂ und Mischungen davon.

16. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

17. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend weitere Flammenschutzmittel, welche verschiedenen sind von Komponente D).

DE 198 28 536 A 1

18. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Komponenten A) bis E) und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und schmelzcompoundiert werden.
19. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.
20. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß der Ansprüche 1 bis 17.
21. Gehäuseteile gemäß Anspruch 20.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Laoro
translation
of 198,28,534

Flame-resistant polycarbonate/ABS moulding compositions

5 The present invention relates to polycarbonate/ABS moulding compositions containing phosphazenes and inorganic nanoparticles, which compositions exhibit excellent flameproofing and very good mechanical properties.

10 DE-A 196 16 968 describes polymerisable phosphazene derivatives, a process for the production thereof and the use thereof as curable binders for lacquers, coatings, fillers, surfacing compositions, adhesives, mouldings or films.

WO 97/40092 describes flameproofed moulding compositions prepared from thermoplastic polymers and unsubstituted phosphazenes of the type $PN_{n-x}H_{1-y}$.

15 EP-A 728 811 describes a thermoplastic blend consisting of aromatic polycarbonate, graft copolymer, copolymer and phosphazenes which exhibits good flameproofing properties, impact strength and heat resistance.

Neither WO 97/400 92 nor EP-A 728 811 describe a combination of phosphazenes and inorganic nanoparticles.

20 The object of the present invention is to provide polycarbonate/ABS moulding compositions having excellent flame resistance, elevated heat resistance and excellent mechanical properties such as notched impact strength, weld line strength and stress cracking resistance. This combination of properties is required in particular for
25 applications in data processing, such as for example casings for monitors, printers or copiers *etc.*.

30 It has now been found that PC/ABS moulding compositions which contain phosphazenes in combination with inorganic nanoparticles exhibit the desired properties.

The present invention accordingly provides thermoplastic moulding compositions containing polycarbonate and/or polyester carbonate, graft polymer, phosphazenes and inorganic powder having an average particle diameter of less than or equal to 200 nm, which compositions may contain further polymers, for example thermoplastic vinyl
5 (co)polymers and/or polyalkylene terephthalates and optionally other additives.

The present invention preferably provides thermoplastic moulding compositions containing

- 10 A) 40 to 99, preferably 60 to 98.5 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or polyester carbonate
- B) 0.5 to 60, preferably 1 to 40, in particular 2 to 25 parts by weight of graft polymer of
- 15 B.1) 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.% of one or more vinyl monomers on
- B.2) 95 to 5, preferably 20 to 70 wt.% of one or more grafting backbones having a glass transition temperature of $<10^{\circ}\text{C}$, preferably of $<0^{\circ}\text{C}$, particularly
20 preferably of $<-20^{\circ}\text{C}$,
- C) 0 to 45, preferably 0 to 30, particularly preferably 2 to 25 parts by weight of at least one thermoplastic polymer selected from the group comprising vinyl (co)polymers and polyalkylene terephthalates,
- 25 D) 0.1 to 50, preferably 2 to 35, in particular 5 to 25 parts by weight of at least one component selected from the group comprising phosphazenes of the formulae



15

20

25

30

- F) 0 to 5 parts by weight, preferably 0.15 to 1 part by weight, particularly preferably 0.1 to 0.5 parts by weight of fluorinated polyolefin.

Component A

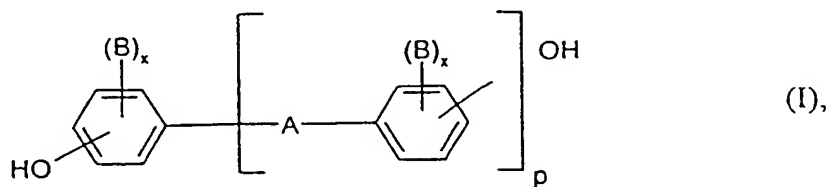
5

Component A aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates which are suitable according to the invention are known from the literature or may be produced using processes known from the literature (*c.f.* in relation to the production of aromatic polycarbonates, for example Schnell, *Chemistry & Physics of Polycarbonates*, Interscience Publishers, 1964 and DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; in relation to the production of polyester carbonates for example DE-OS 3 077 934).

15 Aromatic polycarbonates are produced for example by reacting diphenols with carbonic acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, by the phase interface process, optionally using chain terminators, for example monophenols, and optionally using trifunctional or greater than trifunctional branching agents, for example
20 triphenols or tetraphenols.

Diphenols for the production of the aromatic polycarbonates and/or aromatic polyester carbonates are preferably those of the formula (I)

25



30

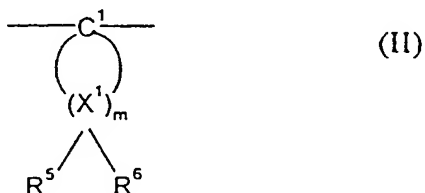
wherein

-

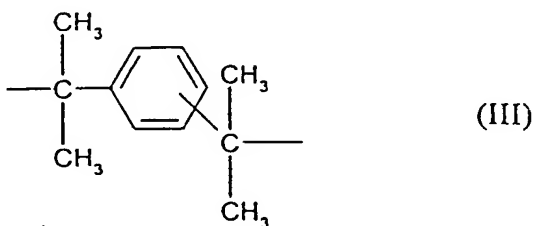
-

A means a single bond, C₁-C₅ alkylene, C₂-C₅ alkylidene, C₅-C₆ cycloalkylidene, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂ arylene, onto which further aromatic rings optionally containing heteroatoms may be fused,

5 or a residue of the formula (II) or (III)



10



15

B in each case means C₁-C₁₂ alkyl, preferably methyl, halogen, preferably chlorine and/or bromine

20 x in each case mutually independently mean 0, 1 or 2,

p means 1 or 0 and

25 R⁵ and R⁶ mutually independently, individually selectably for each X¹, mean hydrogen or C₁-C₆ alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

X¹ means carbon and

30 m means an integer from 4 to 7, preferably 4 or 5, providing that R⁵ and R⁶ are simultaneously alkyl on at least one atom X¹.

1

2

3

4

5

Preferred diphenols are hydroquinone, resorcinol, dihydroxydiphenols, bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkanes, bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkanes, bis-(hydroxyphenyl) ethers, bis-(hydroxyphenyl) sulfoxides, bis-(hydroxyphenyl) ketones, bis-(hydroxyphenyl) sulfones and α,α -bis-(hydroxyphenyl)diisopropylbenzenes
5 together with the ring-brominated and/or ring-chlorinated derivatives thereof.

Particularly preferred diphenols are 4,4'-dihydroxydiphenyl, bisphenol A, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-
10 dihydroxydiphenyl sulfone together with the di- and tetrabrominated or chlorinated derivatives thereof, such as for example 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane or 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

15 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) is particularly preferred.

The diphenols may be used individually or as any desired mixtures.

The diphenols are known from the literature or are obtainable using processes known
20 from the literature.

Chain terminators suitable for the production of the thermoplastic, aromatic polycarbonates are, for example, phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, as well as long-chain alkylphenols, such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-
25 phenol according to DE-OS 2 842 005 or monoalkylphenol or dialkylphenols having a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituents, such as 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol. The quantity of chain terminators to be used is generally between 0.5 mol% and 10 mol%, relative to the sum of moles of the
30 diphenols used in each case.

The thermoplastic, aromatic polycarbonates have weight average molecular weights (M_w , measured for example by ultracentrifugation or light scattering) of 10000 to 200000, preferably of 20000 to 80000.

- 5 The thermoplastic, aromatic polycarbonates may be branched in a known manner, preferably by incorporating 0.05 to 2.0 mol%, relative to the sum of diphenols used, of trifunctional or greater than trifunctional compounds, for example those having three and more than three phenolic groups.
- 10 Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable. Component A copolycarbonates according to the invention may be produced by also using 1 to 25 wt.%, preferably 2.5 to 25 wt.% (relative to the total quantity of diphenols to be used) of polydiorganosiloxanes having hydroxy-aryloxy end groups. These are known (*c.f.* for example US patent 3 419 634) or may be produced using processes known
- 15 from the literature. The production of copolycarbonates containing polydiorganosiloxanes is described, for example, in DE-OS 3 334 782.

Preferred polycarbonates, apart from bisphenol A homopolycarbonates, are copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol%, relative to the sum of moles of

20 diphenols, of other diphenols mentioned as preferred or particularly preferred, in particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Aromatic dicarboxylic acid dihalides for the production of aromatic polyester carbonates are preferably the diacid dichlorides of isophthalic acid, terephthalic acid,

25 diphenyl ether 4,4'-dicarboxylic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid.

Mixtures of the diacid dichlorides of isophthalic acid and terephthalic acid in a ratio of between 1:20 and 20:1 are particularly preferred.

- 30 A carbonic acid halide, preferably phosgene, is additionally used as a difunctional acid derivative in the production of polyester carbonates.

Chain terminators which may be considered for the production of the aromatic polyester carbonates are, apart from the above-mentioned monophenols, also the chlorocarbonic acid esters thereof and the acid chlorides of aromatic monocarboxylic acids, which may optionally be substituted by C₁-C₂₂ alkyl groups or by halogen atoms, together with aliphatic C₂-C₂₂ monocarboxylic acid chlorides.

The quantity of chain terminators is in each case 0.1 to 10 mol%, relative, in the case of phenolic chain terminators, to the number of moles of diphenols and, in the case of monocarboxylic acid chloride chain terminators, to the number of moles of dicarboxylic acid dichlorides.

The aromatic polyester carbonates may also contain incorporated aromatic hydroxycarboxylic acids.

The aromatic polyester carbonates may be both linear and branched in a known manner (*c.f.* in this connection also DE-OS 2 940 024 and DE-OS 3 007 934).

Branching agents which may be used are, for example, tri- or polyfunctional carboxylic acid chlorides, such as trimesic acid trichloride, cyanuric acid trichloride, 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid tetrachloride, 1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic acid tetrachloride or pyromellitic acid tetrachloride, in quantities of 0.01 to 1.0 mol% (relative to dicarboxylic acid dichlorides used) or tri- or polyfunctional phenols, such as phloroglucinol, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-2-heptene, 4,4-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptane, 1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)benzene, 1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)ethane, tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethane, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenol, tetra-(4-hydroxyphenyl)methane, 2,6-bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propane, tetra-(4-[4-hydroxyphenylisopropyl]phenoxy)methane, 1,4-bis[4,4'-dihydroxytriphenyl)methyl]benzene, in quantities of 0.01 to 1.0 mol%, relative to

diphenols used. Phenolic branching agents may be introduced initially with the diphenols, acid chloride branching agents may be introduced together with the acid dichlorides.

- 5 The proportion of carbonate structural units in the thermoplastic, aromatic polyester carbonates may be varied at will. The proportion of carbonate groups is preferably up to 100 mol%, in particular up to 80 mol%, particularly preferably up to 50 mol%, relative to the sum of ester groups and carbonate groups. Both the ester and carbonate fractions of the aromatic polyester carbonates may be present in the form of blocks or
10 randomly distributed in the polycondensation product.

The relative solution viscosity (η_{rel}) of the aromatic polycarbonates and polyester carbonates is in the range from 1.18 to 1.4, preferably from 1.22 to 1.3 (measured on solutions of 0.5 g of polyester carbonate in 100 ml of methylene chloride solution at
15 25°C).

The thermoplastic, aromatic polycarbonates and polyester carbonates may be used alone or as any desired mixture with each other.

20 **Component B**

Component B comprises one or more graft polymers of

- B.1 5 to 95, preferably 30 to 80 wt.%, of at least one vinyl monomer on
25 B.2 95 to 5, preferably 70 to 20 wt.%, of one or more graft backbones having glass transition temperatures of <10°C, preferably of <0°C, particularly preferably of <-20°C.

The grafting backbone B.2 generally has an average particle size (d_{50} value) of 0.05 to 5 μm , preferably of 0.10 to 0.5 μm , particularly preferably of 0.20 to 0.40 μm .

5 Monomers B.1 are preferably mixtures of

B.1.1 50 to 99 parts by weight of vinyl aromatics and/or ring-substituted vinyl aromatics (such as for example styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or methacrylic acid (C_1 - C_4)-alkyl esters (such as for
10 example methyl methacrylate, ethyl methacrylate) and

B.1.2 1 to 50 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles such as acrylonitrile and methacrylonitrile) and/or (meth)acrylic acid (C_1 - C_8)-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, n-butyl acrylate, t-butyl
15 acrylate) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenylmaleimide).

Preferred monomers B.1.1 are selected from among at least one of the monomers styrene, α -methylstyrene and methyl methacrylate, preferred monomers B.1.2 are
20 selected from among at least one of the monomers acrylonitrile, maleic anhydride and methyl methacrylate.

Particularly preferred monomers are B.1.1 styrene and B.1.2 acrylonitrile.

25 Grafting backbones B.2 suitable for the graft polymers B are for example diene rubbers, EP(D)M rubbers, *i.e.* those based on ethylene/propylene and optionally diene, acrylate, polyurethane, silicone, chloroprene and ethylene/vinyl acetate rubbers.

Preferred grafting backbones B.2 are diene rubbers (for example based on butadiene, isoprene *etc.*) or mixtures of diene rubbers or copolymers of diene rubbers or mixtures
30 thereof with further copolymerisable monomers (for example according to B.1.1 and

B.1.2), providing that the glass transition temperature of component B.2 is $<10^{\circ}\text{C}$, preferably $<0^{\circ}\text{C}$, particularly preferably $<-10^{\circ}\text{C}$.

Pure polybutadiene rubber is particularly preferred.

5

Particularly preferred polymers B are, for example, ABS polymers (emulsion, bulk and suspension ABS), as are described for example in DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) or in DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) or in Ullmann, *Enzyklopädie der Technischen Chemie*, volume 19 (1980), pp. 280 *et seq.* The gel
10 content of the grafting backbone B.2 is at least 30 wt.%, preferably at least 40 wt.% (measured in toluene).

The graft copolymers B are produced by free-radical polymerisation, for example by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation, preferably by emulsion
15 polymerisation.

Particularly suitable graft rubbers are ABS polymers which are produced by redox initiation using an initiator system comprising organic hydroperoxide and ascorbic acid according to US-P 4 937 285.

20

Since, as is known, the graft monomers are not necessarily grafted in their entirety onto the grafting backbone during the grafting reaction, graft polymers B are also taken according to the invention to include those products which are obtained by (co)polymerisation of the graft monomers in the presence of the grafting backbone
25 and are also isolated during working up.

Suitable polymer B acrylate rubbers B.2 are preferably polymers prepared from acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40 wt.%, relative to B.2, of other polymerisable, ethylenically unsaturated monomers. Preferred polymerisable acrylic
30 acid esters include $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and

2-ethylhexyl esters; haloalkyl esters, preferably halo-C₁-C₈-alkyl esters, such as chloroethyl acrylate and mixtures of these monomers.

5 Monomers having more than one polymerisable double bond may also be copolymerised for crosslinking purposes. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids having 3 to 8 C atoms and unsaturated monohydric alcohols having 3 to 12 C atoms, or saturated polyols having 2 to 4 OH groups and 2 to 20 C atoms, such as for example ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds, such as
10 for example trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes; as well as triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds having at least three
15 ethylenically unsaturated groups.

Particularly preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzenes. The quantity of crosslinking monomers is preferably 0.02 to 5, preferably 0.05 to 2 wt.%,
20 relative to the grafting backbone B.2.

It is advantageous to limit the quantity of cyclic crosslinking monomers having at least three ethylenically unsaturated groups to below 1 wt.% of the grafting backbone B.2.

25 Preferred "other" polymerisable, ethylenically unsaturated monomers which, in addition to the acrylic acid esters, may optionally be used to produce the grafting backbone B.2 are, for example, acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl C₁-C₆-alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Preferred acrylate rubbers as the grafting backbone B.2 are emulsion polymers having a gel content of at least
30 60 wt.%.

Further suitable grafting backbones B.2 are silicone rubbers having active grafting sites, as are described in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 and DE-OS 3 631 539.

- 5 The gel content of the grafting backbone B.2 is determined in a suitable solvent at 25°C (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I & II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977).

- 10 The average particle size d_{50} is the diameter both above and below which 50 wt.% of the particles lie. This value may be measured by ultracentrifugation (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid Z. und Z. Polymere*, 250 (1972), 782-1796).

Component C

- 15 Component C comprises one or more thermoplastic vinyl (co)polymers C.1. and/or polyalkylene terephthalates C.2.

- 20 Suitable vinyl (co)polymers C.1 are polymers of at least one monomer from the group of vinyl aromatics, vinyl cyanides (unsaturated nitriles), (meth)acrylic acid (C_1 - C_8)-alkyl esters, unsaturated carboxylic acids and derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids. Particularly suitable (co)polymers are those prepared from

- 25 C.1.1 50 to 99, preferably 60 to 80 parts by weight of vinyl aromatics and/or ring-substituted vinyl aromatics such as for example styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene, p-chlorostyrene) and/or methacrylic acid (C_1 - C_8)-alkyl esters such as for example methyl methacrylate, ethyl methacrylate) and

- 30 C.1.2 1 to 50, preferably 20 to 40 parts by weight of vinyl cyanides (unsaturated nitriles) such as acrylonitrile and methacrylonitrile and/or (meth)acrylic acid (C_1 - C_8)-alkyl esters (such as for example methyl methacrylate, n-butyl

acrylate, t-butyl acrylate) and/or unsaturated carboxylic acids (such as maleic acid) and/or derivatives (such as anhydrides and imides) of unsaturated carboxylic acids (for example maleic anhydride and N-phenylmaleimide).

5 The (co)polymers C.1 are resinous, thermoplastic and rubber-free.

The copolymer of C.1.1 styrene and C.1.2 acrylonitrile is particularly preferred.

10 The (co)polymers C.1 are known and may be produced by free-radical polymerisation, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation. The (co)polymers preferably have molecular weights M_w (weight average, determined by light scattering or sedimentation) of between 15000 and 200000.

15 The component C.2 polyalkylene terephthalates are reaction products of aromatic dicarboxylic acids or the reactive derivatives thereof, such as dimethyl esters or anhydrides, and aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic diols, together with mixtures of these reaction products.

20 Preferred polyalkylene terephthalates contain at least 80 wt.%, preferably at least 90 wt.%, relative to the dicarboxylic acid component, of terephthalic acid residues and at least 80 wt.%, preferably at least 90 mol%, relative to the diol component, of ethylene glycol and/or 1,4-butanediol residues.

25 In addition to terephthalic acid residues, the preferred polyalkylene terephthalates may contain up to 20 mol%, preferably up to 10 mol%, of residues of other aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids having 8 to 14 C atoms or aliphatic dicarboxylic acids having 4 to 12 C atoms, such as for example residues of phthalic acid, isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, cyclohexanediacetic acid.

30

In addition to ethylene glycol or 1,4-butanediol residues, the preferred polyalkylene terephthalates may contain up to 20 mol%, preferably up to 10 mol%, of other aliphatic diols having 3 to 12 C atoms or cycloaliphatic diols having 6 to 21 C atoms, for example residues of 1,3-propanediol, 2-ethyl-1,3-propanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 3-ethyl-2,4-pentanediol, 2-methyl-2,4-pentanediol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 2-ethyl-1,3-hexanediol, 2,2-diethyl-1,3-propanediol, 2,5-hexanediol, 1,4-di-(β -hydroxyethoxy)benzene, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane, 2,2-bis-(4- β -hydroxyethoxyphenyl)propane and 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propane (DE-OS 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

The polyalkylene terephthalates may be branched by incorporating relatively small quantities of tri- or tetrahydric alcohols or tri- or tetrabasic carboxylic acids, for example according to DE-OS 1 900 270 and US-PS 3 692 744. Further preferred branching agents are trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolethane and trimethylolpropane and pentaerythritol.

Particularly preferred polyalkylene terephthalates are those solely produced from terephthalic acid and the reactive derivatives thereof (for example the dialkyl esters thereof) and ethylene glycol and/or 1,4-butanediol, and mixtures of these polyalkylene terephthalates.

Mixtures of polyalkylene terephthalates contain 1 to 50 wt.%, preferably 1 to 30 wt.%, of polyethylene terephthalate and 50 to 99 wt.%, preferably 70 to 99 wt.%, of polybutylene terephthalate.

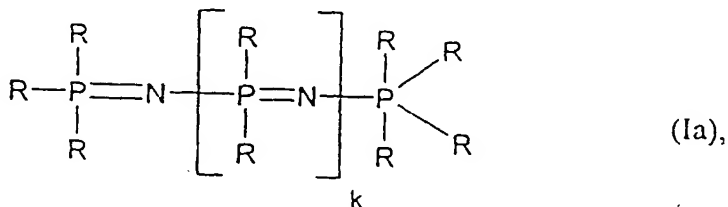
The preferably used polyalkylene terephthalates generally have an intrinsic viscosity of 0.4 to 1.5 dl/g, preferably of 0.5 to 1.2 dl/g, measured in phenol/o-dichlorobenzene (1:1 parts by weight) at 25°C in a Ubbelohde viscosimeter.

The polyalkylene terephthalates may be produced using known methods (*c.f.* for example *Kunststoff-Handbuch*, volume VIII, pp. 695 *et seq.*, Carl Hanser Verlag, Munich 1973).

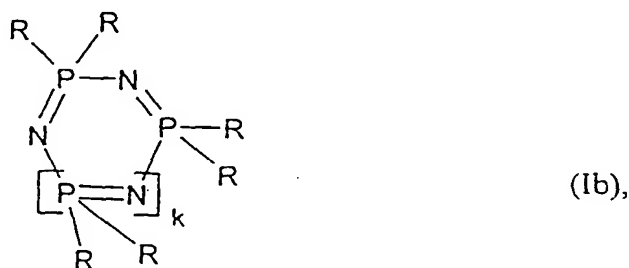
5 Component D

Component D) phosphazenes which are used according to the present invention are linear phosphazenes of the formula (Ia) and cyclic phosphazenes of the formula (Ib)

10



15



20

wherein k and R have the above-stated meaning.

The following may be mentioned by way of example:

25 propoxyphosphazene, phenoxyphosphazene, methylphenoxyphosphazene, amino-phosphazene and fluoroalkylphosphazenes.

Phenoxyphosphazene is preferred.

30 The phosphazenes may be used alone or as a mixture. The residue R may always be identical or two or more residues in the formula (Ia) and (Ib) may be different.

The phosphazenes and the production thereof are described, for example, in EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 and WO 97/40092.

5 **Component E**

Component E comprises ultrafinely divided inorganic powders.

10 Ultrafinely divided inorganic powders E used according to the invention preferably consist of at least one polar compound of one or more metals of main groups 1 to 5 or subgroups 1 to 8 of the periodic system, preferably of main groups 2 to 5 or subgroups 4 to 8, particularly preferably of main groups 3 to 5 or subgroups 4 to 8 with at least one element selected from among oxygen, hydrogen, sulfur, phosphorus, boron, carbon, nitrogen or silicon.

15 Preferred compounds are for example oxides, hydroxides, hydrous oxides, sulfates, sulfites, sulfides, carbonates, carbides, nitrates, nitrites, nitrides, borates, silicates, phosphates, hydrides, phosphites or phosphonates.

20 The ultrafinely divided inorganic powders preferably consist of oxides, phosphates, hydroxides, preferably of TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , boehmite, ZrO_2 , Al_2O_3 , aluminium phosphates, iron oxides, as well as TiN , WC , $\text{AlO}(\text{OH})$, Sb_2O_3 , iron oxides, NaSO_4 , vanadium oxides, zinc borate, silicates such as Al silicates, Mg silicates, 1-, 2- or 3-dimensional silicates. Mixtures and doped compounds may also
25 be used.

These nanoscalar particles may furthermore be surface-modified with organic molecules in order to achieve better compatibility with the polymers. Hydrophobic or hydrophilic surfaces may be produced in this manner.

30 Hydrated aluminium oxides, for example boehmite, or TiO_2 are particularly preferred.

The average particle diameters of the nanoparticles are less than or equal to 200 nm, preferably less than or equal to 150 nm, in particular from 1 to 100 nm.

- 5 Particle size and particle diameter always mean the average particle diameter d_{50} measured by ultracentrifugation in accordance with W. Scholtan *et al.*, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* 250 (1972), pp. 782-796.

- 10 The inorganic powder is incorporated into the thermoplastic moulding composition in quantities of 0.5 to 40, preferably of 1 to 25, particularly preferably of 2 to 15 wt.%, relative to the thermoplastic material.

- 15 The inorganic compounds may assume the form of powders, pastes, sols, dispersions or suspensions. Powders may be obtained from dispersions, sols or suspensions by precipitation.

- 20 The powders may be incorporated into the thermoplastic moulding compositions using conventional methods, for example by direct kneading or extrusion of moulding compositions and the ultrafinely divided inorganic powders. Preferred methods include producing a masterbatch, for example in flame retardant additives and at least one component of the moulding compositions according to the invention in monomers or solvents, or coprecipitation of a thermoplastic component and the ultrafinely divided inorganic powders, for example by coprecipitation of an aqueous emulsion and the ultrafinely divided inorganic powders, optionally in the form of dispersions, 25 suspensions, pastes or sols of the ultrafinely divided inorganic materials.

Component F

- 30 The fluorinated polyolefins F are of a high molecular weight and have glass transition temperatures of above -30°C , generally of above 100°C , fluorine contents preferably of 65 to 76, in particular of 70 to 76 wt.%, average particle diameters d_{50} of 0.05 to

1000, preferably of 0.08 to 20 μm . The fluorinated polyolefins F preferably have a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 . Preferred fluorinated polyolefins F are polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (*c.f.*
5 *Vinyl & Related Polymers* by Schildknecht, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962, pp. 484-494; *Fluoropolymers* by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, volume 13, 1970, pp. 623-654; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1970-1971, volume 47, no. 10 A, October 1970, McGraw-Hill Inc., New York, pp. 134 and 774; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1975-1976, October 1975, volume 52, no. 10A,
10 McGraw-Hill Inc., New York, pp. 27, 28 and 472 and US-PS 3 671 487, 3 723 373 and 3 838 092).

They may be produced using known processes, thus for example by polymerising tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a free-radical forming catalyst, for
15 example sodium, potassium or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7 to 71 kg/cm^2 and at temperatures of 0 to 200°C, preferably at temperatures of 20 to 100°C. (*c.f.* for example US patent 2 393 967 for further details). Depending upon the form in which they are used, the density of these materials may be between 1.2 and 2.3 g/cm^3 , the average particle size between 0.5 and 1000 μm .

20 Polyolefins F preferred according to the invention are tetrafluoroethylene polymers having average particle diameters of 0.05 to 20 μm , preferably of 0.08 to 10 μm , and a density of 1.2 to 1.9 g/cm^3 and are preferably used in the form of a coagulated mixture of emulsions of tetrafluoroethylene polymers F with emulsions of the graft polymers
25 B.

Suitable polyolefins F usable in powder form are tetrafluoroethylene polymers having average particle diameters of 100 to 1000 μm and densities of 2.0 g/cm^3 to 2.3 g/cm^3 .

30 A coagulated mixture of B and F is produced by firstly mixing an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer B with a finely divided emulsion of a tetraethylene polymer

F; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions conventionally have solids contents of 30 to 70 wt.%, in particular of 50 to 60 wt.%, preferably of 30 to 35 wt.%.

5 The quantity stated in the description of component B may include the proportion of the graft polymer for the coagulated mixture prepared from the graft polymer and fluorinated polyolefin.

10 The weight ratio of graft polymer B to tetrafluoroethylene polymer F in the emulsion mixture is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known manner, for example by spray drying, freeze drying or coagulation by addition of inorganic or organic salts, acids, bases or organic, water-miscible solvents, such as alcohols, ketones, preferably at temperatures of 20 to 150°C, in particular of 50 to 100°C. If necessary, drying may be performed at 50 to 200°C, preferably at 70 to 100°C.

15 Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are conventional commercial products and are offered for sale, for example, by DuPont as Teflon® 30 N.

20 The moulding compositions according to the invention may contain at least one of the conventional additives, such as lubricants and mould release agents, nucleating agents, antistatic agents, stabilisers as well as dyes and pigments.

25 The moulding compositions according to the invention may contain up to 35 wt.%, relative to the overall moulding composition, of a further, optionally synergistic flame retardant. Examples of further flame retardants which may be mentioned are organic phosphorus compounds such as for example described in EP-A 363 608, EP-A 345 522 and EP-A 640 655, organic halogen compounds, such as decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds such as ammonium bromide, nitrogen compounds, such as melamine, melamine/formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds, such as Mg, Al hydroxide, inorganic compounds
30 such as antimony oxides, barium metaborate, hydroxoantimonate, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdate, zinc borate,

ammonium borate, barium metaborate, talc, silicate, silicon dioxide and tin oxide, as well as siloxane compounds.

5 The moulding compositions according to the invention containing components A to F and optionally further known additives such as stabilisers, dyes, pigments, lubricants and mould release agents, nucleating agents, as well as antistatic agents, are produced by mixing the particular constituents in a known manner and melt-compounding and melt-extruding them at temperatures of 200°C to 300°C in conventional units such as internal kneaders, extruders and twin-screw extruders, wherein component F is
10 preferably used in the form of the above-mentioned coagulated mixture.

The individual constituents may be mixed in a known manner both in succession and simultaneously and both at approx. 20°C (room temperature) and at a higher temperature.

15 By virtue of their excellent flame resistance and heat resistance together with good properties such as weld line strength and ESC behaviour (stress cracking resistance), the thermoplastic moulding compositions according to the invention are suitable for the production of mouldings of all kinds, in particular those requiring elevated
20 resistance to breakage.

The moulding compositions of the present invention may be used for the production of mouldings of any kind. Mouldings may in particular be produced by injection moulding. Examples of mouldings which may be produced are: casings of all kinds,
25 for example for domestic appliances such as juice extractors, coffee machines, food mixers, for office equipment, such as monitors, printers, copiers or cladding sheet for the building sector and automotive components. They may also be used in electrical engineering applications as they have very good electrical properties.

30 The moulding compositions according to the invention may furthermore, for example, be used to produce the following mouldings or shaped articles:

Interior trim for rail vehicles, hub-caps, casings for electrical devices containing small transformers, casings for information dissemination and transmission devices, casings and cladding for medical purposes, massage devices and casings therefor, toy vehicles for children, sheet wall elements, casings for safety equipment, hatchback spoilers, thermally insulated transport containers, apparatus for keeping or caring for small animals, mouldings for sanitary and bathroom installations, cover grilles for ventilation openings, mouldings for summer houses and sheds, casings for garden appliances.

10 Another processing method is the production of mouldings by thermoforming of previously produced sheet or film.

The present invention accordingly also provides the use of the moulding compositions according to the invention for the production of mouldings of all kinds, preferably those stated above, and the mouldings made from the moulding compositions according to the invention.

Examples

Component A

- 5 Linear bisphenol A based polycarbonate having a relative solution viscosity of 1.252, measured in CH₂Cl₂ as solvent at 25°C and a concentration of 0.5 g/100 ml.

Component B

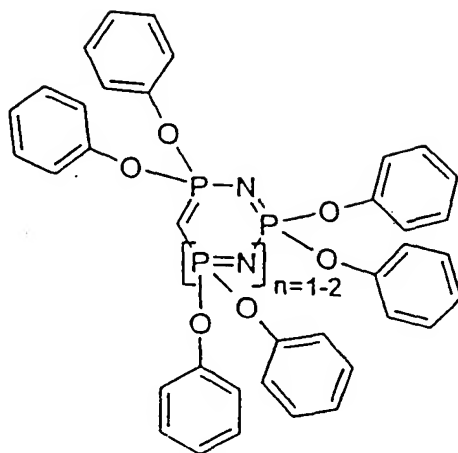
- 10 Graft polymer of 40 parts by weight of a copolymer prepared from styrene and acrylonitrile in a 73:27 ratio on 60 parts by weight of particulate, crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$), produced by emulsion polymerisation.

15 **Component C**

Styrene/acrylonitrile copolymer having a styrene/acrylonitrile weight ratio of 72:28 and an intrinsic viscosity of 0.55 dl/g (measured in dimethylformamide at 20°C).

20 **Component D**

Phenoxyphosphazene of the formula



Commercial product P-3800 from Nippon Soda Co. Ltd., Japan.

Component E

- 15 Pural® 200, an aluminium hydroxide (from Condea, Hamburg, Germany), average particle size approx. 50 nm.

Component F

- 20 Tetrafluoroethylene polymer as a coagulated mixture prepared from an SAN graft polymer emulsion corresponding to the above-stated component B in water and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The weight ratio of graft polymer B to the tetrafluoroethylene polymer F in the mixture is 90 wt.% : 10 wt.%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt.%, the average
- 25 particle diameter is between 0.05 and 0.5 μm . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt.% and an average latex particle diameter of $d_{50} = 0.28 \mu\text{m}$.

to polymer solids, of phenolic antioxidants. At 85 to 95°C, the mixture is coagulated at pH 4 to 5 with an aqueous solution of MgSO_4 (Epsom salts) and acetic acid, filtered and washed until virtually free of electrolytes, then the principal quantity of water is removed by centrifugation and the material then dried at 100°C to yield a powder.

5 This powder may be compounded with the other components in the units described.

Production and testing of the moulding compositions according to the invention

10 The components are mixed in a 3 litre internal kneader. The mouldings are produced at 260°C on an Arburg model 270 E injection moulding machine.

The Vicat B softening point is determined to DIN 53 460 (ISO 306) on bars of dimensions $80 \times 10 \times 4$ mm.

15 Notched impact strength a_k is determined to ISO 180/1 A.

Weld line strength is determined by measuring the impact strength to DIN 53 453 at the weld line of test specimens injection moulded from both sides (processing temperature 260°C) of dimensions $170 \times 10 \times 4$ mm.

20

The fire behaviour of the specimens was measured to UL-Subj. 94 V on bars of dimensions $127 \times 12.7 \times 1.6$ mm, produced on an injection moulding machine at 260°C.

25 The UL 94 V test is performed as follows:

Samples of the material are shaped into bars of dimensions $127 \times 12.7 \times 1.6$ mm. The bars are mounted vertically in such a manner that the underside of the test specimen is in each case 305 mm above a strip of dressing material. Each test bar is individually
30 ignited by means of two successive ignition operations of a duration of 10 s, the burning characteristics after each ignition operation are observed and the specimen

then evaluated. The specimen is ignited with a Bunsen burner with a 100 mm (3.8 inch) tall blue flame of natural gas having a calorific content of 3.73×10^4 kJ/m³ (1000 BTU per cubic foot).

- 5 The UL 94 V-0 classification includes the properties described below of materials which have been tested in accordance with the UL 94 V method. The moulding compositions of this class include no samples which burn for longer than 10 s after each exposure to the test flame; they exhibit no total burning times of greater than 50 s on both exposures to flame for each sample set; they include no samples which burn
10 away completely up to the clamp attached at the top of the sample; they include no samples which ignite the cotton wool arranged beneath the sample by burning droplets or particles; they also include no samples which glow for longer than 30 s after removal of the test flame.
- 15 Other UL 94 classifications denote samples which are less flame resistant or less self-extinguishing because they release burning droplets or particles. These classifications are designated UL 94 V-1 and V-2. "Fail" is the classification of samples which have a burning time of ≥ 30 s.
- 20 Stress cracking behaviour (ESC behaviour) was investigated on bars of dimensions $80 \times 10 \times 4$ mm, processing temperature 260°C. The test medium used was a mixture of 60 vol.% toluene and 40 vol.% isopropanol. The test pieces were pre-stressed on a circular arc template (initial elongation in percent) and immersed in the test medium at room temperature. Stress cracking behaviour was evaluated on the basis of cracking or
25 failure as a function of initial elongation in the test medium.

Table 1 below summarises the properties of the moulding compositions according to the invention:

- 30 By using the combination of phosphazene and ultrafinely divided inorganic powder, moulding compositions are obtained having elevated heat resistance, which are

•

•

•

•

distinguished by very good mechanical properties such as notched impact strength, stress cracking resistance and weld line strength. The good flame resistance of the moulding compositions according to the invention is surprisingly achieved with distinctly reduced quantities of phosphazene.

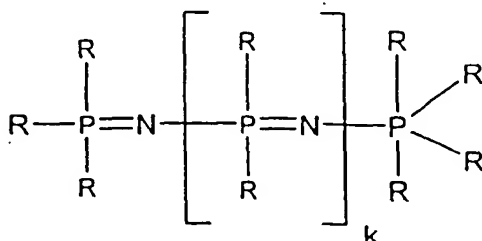
5

Table: Moulding compositions and properties thereof

	1 (Comp.)	2	3
Components [parts by weight]			
A	66.7	66.7	66.7
B	7.3	7.3	7.3
C	9.4	9.4	9.4
D	15.0	13.0	11.0
E	-	1.0	1.0
F	4.2	4.2	4.2
Properties			
a_k [kJ/m ²]	56	58	59
Vicat B 120 [°C]	101	104	110
a_n (weld line) [kJ/m ²]	15.8	17.8	17.8
ESC behaviour, failure at ϵ_x [%]	1.6	1.8	2.0
UL 94 V 1.6 mm	V-0	V-0	V-0

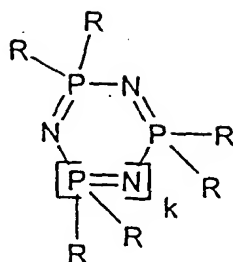
Patent Claims

1. Thermoplastic moulding compositions containing polycarbonate and/or polyester carbonate, graft polymer, phosphazenes and inorganic powder having an average particle diameter of less than or equal to 200 nm.
2. Thermoplastic moulding compositions according to claim 1 containing
 - A) 40 to 99 parts by weight of aromatic polycarbonate and/or polyester carbonate
 - B) 0.5 to 60 parts by weight of graft polymer of
 - B.1) 5 to 95 wt.% of one or more vinyl monomers on
 - B.2) 95 to 5 wt.% of one or more grafting backbones having a glass transition temperature of <10°C,
 - C) 0 to 45 parts by weight of at least one thermoplastic polymer selected from the group comprising vinyl (co)polymers and polyalkylene terephthalates,
 - D) 0.1 to 50 parts by weight of at least one component selected from the group comprising phosphazenes of the formulae



(Ia),

5



(Ib),

in which

10

R is in each case identical or different and denotes amino, C_1 to C_3 alkyl, in each case optionally halogenated, or C_1 to C_3 alkoxy, C_5 to C_6 cycloalkyl, C_6 to C_{20} aryl or C_7 to C_{12} aralkyl, in each case optionally substituted by alkyl and/or halogen,

15

k denotes 0 or a number from 1 to 15,

E) 0.5 to 40 parts by weight of finely divided inorganic powder having an average particle diameter of less than or equal to 200 nm and

20

F) 0 to 5 parts by weight of fluorinated polyolefin.

3. Moulding compositions according to claims 1 and 2 containing

25

60 to 98.5 parts by weight of A,
1 to 40 parts by weight of B,
0 to 30 parts by weight of C,
1 to 18 parts by weight of D,
1 to 25 parts by weight of E,
0.15 to 1 part by weight of F.

30

